



(19) RU (11) 2 170 609 (13) C1
(51) МПК⁷ B 01 D 59/30

КОПИ

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

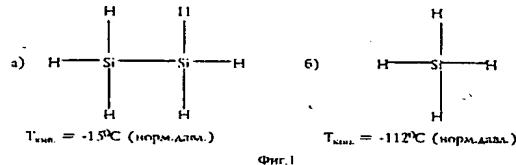
(21), (22) Заявка: 2000103672/06, 17.02.2000
(24) Дата начала действия патента: 17.02.2000
(46) Дата публикации: 20.07.2001
(56) Ссылки: GB 2015241 A, 05.09.1979. US 4849075 A, 18.07.1989. FR 2275247 A, 16.11.1976.
АНДРЕЕВ Б.М. и др. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. - М.: Энергоатомиздат, 1982, с.107-113. КОЩЕЕВ Н.А., ДЕРГАЧЕВ В.А. Электромагнитное разделение и изотопный анализ. - М.: Энергоатомиздат, 1989, с.87.
(98) Адрес для переписки:
117333, Москва, ул. Д. Ульянова, 5, под.1,
ком.308, ЗАО "ЭЛЛИНА-НТ"

(71) Заявитель:
Закрытое акционерное общество
"ЭЛЛИНА-НТ"
(72) Изобретатель: Прохоров А.М.,
Петров Г.Н., Лященко Б.Г., Зуева Г.Я.
(73) Патентообладатель:
Закрытое акционерное общество
"ЭЛЛИНА-НТ"

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ НА ФРАКЦИИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫМ И ЛЕГКИМ ИЗОТОПАМИ

(57) Реферат:
Предлагаемое изобретение относится к технологии разделения изотопов при крупномасштабном производстве кремния полупроводниковой чистоты. Технический результат: снижение затрат сырья при организации замкнутого химического цикла в крупномасштабном производстве. Сущность изобретения: осуществляют химический обмен между простыми кремнийсодержащими соединениями - газофазным веществом SiH_4 и жидкофазным веществом Si_2H_6 . Используют известную технологию получения дисилана из моносилана. В процессе обмена вещество SiH_4 обогащается легким изотопом ^{28}Si , а вещество Si_2H_6 - тяжелым изотопом ^{30}Si . Дисилан образуется из моносилана после прохождения области

тихого электрического разряда и охлаждаемых ловушек. Оптимизацию процесса осуществляют регулированием давления и температуры реагентов в соответствии с Р-Т диаграммой фазового состояния дисилана. Отбор обогащенных фракций и восполнение расходуемого реагента производят без остановки производства. Процесс получения изотопических фракций "тяжелого дисилана" и "легкого моносилана" является замкнутым. 2 ил., 1 табл.



Фиг. 1

RU 2 170 609 C1

RU 2 170 609 C1

Р 2 1 7 0 6 0 9 С

Р 1 7 0 6 0 9 С 1

Предлагаемое изобретение относится к технологии разделения изотопов, а конкретно - к физико-химическим методам обогащения в крупных масштабах кремния полупроводниковой чистоты тяжелым и легким стабильными изотопами в составе замкнутого цикла производства кремния. Кремний, обогащенный тяжелым изотопом ^{30}Si , используется в производстве нейтронно-легированного кремния (Прохоров А. М., Петров Г. Н., Лященко Б. Г., Гарусов Ю. В., Шевченко В. Г. "Способ получения ядерно-легированного кремния п-типа (варианты)", заявка на изобретение N 98105733/06(005471) от 19.03.1998), а обогащенный легким изотопом ^{28}Si используется в производстве быстродействующих интегральных схем как материал, обладающий высокой теплопроводностью ("Se miconducto international. Industry News", v.21, N 3, March 1998).

Известен высокоэффективный метод разделения изотопов, а именно - их химический обмен при смешивании простых соединений, содержащих интересующий полизотопный элемент ($\text{H} \leftrightarrow \text{D}$: легкая и тяжелая вода в газообразном и жидком состояниях; $^{12}\text{C} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$: цианистые соединения водорода и натрия в газообразном и жидком состояниях; другие пары простых соединений). В приведенных примерах конечный жидкий продукт ($\text{H}_x\text{D}_{2-x}\text{O}$; $\text{Na}^{12}\text{C}_x^{13}\text{C}_{1-x}\text{N}$) обогащен тяжелым изотопом (D или ^{13}C), а газообразный - легким изотопом (H или ^{12}C). Этот метод в ряде случаев применяют в промышленных масштабах. В лабораторных масштабах для получения малых количеств легких изотопов, а в "отвале" - тяжелых используют также родственный метод дистилляции жидкофазных носителей изотопов (Стеффенсон Д. Введение в ядерную технику. М., ГИТТЛ, 1956, с. 437-438; Боресков Г.К., Катальников С.Г. Технология процессов химического обмена. Конспект лекций. М., МХТИ, 1974).

Основными недостатками названных методов, в т.ч. самого эффективного - метода химического обмена, являются следующие.

1. Ограничение легкими изотопами, для которых относительная величина разности атомных весов изотопов наиболее значительна.

Так, для легкого и тяжелого водорода в воде коэффициент разделения близок к 4; для обмена $^{12}\text{C} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$ в реакциях названных выше цианистых соединений этот коэффициент равен уже 1,013. Коэффициент разделения существенно зависит также от температуры и давления, при которых проводится реакция обмена. В основном по причине N 1 метод химического обмена для разделения изотопов кремния в настоящее время не применяют.

2. Ограничения из-за высоких затрат сырья.

Это ограничение сводится на нет при организации замкнутого химического цикла в крупномасштабном производстве. При этом вышеперечисленные методы не позволяют производить разделение кремния на фракции. Таким образом, в известном уровне техники аналоги заявленного изобретения не обнаружены.

Существо предлагаемого изобретения состоит в использовании в качестве носителей интересующих изотопов, ^{30}Si (3,12% в естественной смеси) и ^{28}Si (92,18%), в первом случае - двухатомных по кремнию молекул жидкого дисилана Si_2H_6 , а во втором случае - молекул газообразного моносилана SiH_4 (см. фиг. 1). Как показывает таблица, в "тяжелом дисилане" содержатся изотопические молекулы весом от 66 до 64 а.е.м. и имеет место высокая относительная концентрация изотопа ^{30}Si , равная $\approx 27,4\%$. В то же время в "легком дисилане" содержатся изотопические молекулы весом 63 и 62 а.е.м., в составе которых изотоп ^{30}Si отсутствует вообще. Таким образом, при смешивании жидкого дисилана Si_2H_6 и газообразного моносилана SiH_4 химический обмен, состоящий в замещении легких изотопов кремния (^{28}Si , ^{29}Si) в молекулах жидкого дисилана тяжелым изотопом ^{30}Si , переходящим из газообразного моносилана, является энергетически выгодным, что подтверждается расчетом изотопических сдвигов колебательных уровней в молекулах силана и дисилана.

В то же время приемлемая скорость процесса разделения изотопов может быть обеспечена лишь в том случае, когда требуемые обмены изотопами будут осуществляться в одновременно идущих двух реакциях с радикалами: 1) преимущественное соединение в молекулу дисилана двух радикалов SiH_3 , содержащих тяжелые изотопы кремния; 2) преимущественное соединение в молекулу моносилана ионов водорода и таких же радикалов SiH_3 , но содержащих легкие изотопы кремния. Тяжелые продукты первой реакции, т.е. молекулы "тяжелого дисилана", оседают на центрах конденсации жидкой фазы, в то время как обогащенные легкими изотопами кремния газообразные моносилан и дисилан уносятся в более нагретую часть реактора. По сути дела, используется известная технология получения дисилана из моносилана, который диссоциирует в тихом электрическом разряде (Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л., 1969, с. 585). Наиболее существенное отличие состоит в том, что смесь силанов, образующаяся в разрядной камере, подвергают фракционированной конденсации не после сбора этой смеси, а в процессе ее образования и перемещения в направлении градиента температуры. Фазовая Р-Т-диаграмма дисилана, приведенная на фиг. 2, позволяет производить тонкую регулировку процесса обмена изотопами и оптимизировать его.

Из холодильников отбирают жидкофазный дисилен, обогащенный изотопом ^{30}Si , а газообразную смесь "легкого дисилана" и моносиланапускают в разрядную камеру, в новый цикл. Восполнение моносилана на входе разрядной камеры не представляет проблемы, если в качестве основного метода промышленного получения поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты используют метод пиролиза моносилана, т.к. в этом случае превышение веса основного реагента над весом конечного продукта составляет $\approx 14\%$.

(Фторидная технология моносилана и поликремния. Радиевый институт им В.Г. Хлопина, СПб, 1998).

Пример.

Создана цельнопаянная установка, позволяющая получать за 1 сутки ≈ 4 г жидкого дисилана, обогащенного изотопом ^{30}Si до 12%. Первичный ввод моносилана в разрядную камеру и эмпирический подбор режима потребовал несколько суток. Сбор газообразного "отвала", а также жидкого конденсата, накапливающегося в охлаждаемых при разных температурах ловушках, производили ежесуточно - для определения скорости накопления интересующих изотопов и оптимизации прогресса. Пользовались жидким азотом и охлаждающими смесями - твердой двуокисью углерода с толуолом или с петролейным эфиром.

Оценки показывают, что для увеличения обогащения жидкого дисилана изотопом ^{30}Si до 27,4% ("тяжелый дисилан") и для перехода к промышленному производству нейтронно-легированного изотопического кремния (≈ 60 кг в сутки) коэффициент масштабирования процесса должен быть порядка 10^5 , т.е. требуется создание по меньшей мере двух опытных полупромышленных установок с последовательным увеличением производительности.

Анализ патентной литературы показал, что предложенный способ обладает элементами новизны и соответствует критерию "изобретательский уровень".

Формула изобретения:

Способ разделения в крупных масштабах кремния на фракции, обогащенные тяжелым ^{30}Si и легким ^{28}Si изотопами, заключающийся в химическом обмене между простыми кремнийсодержащими соединениями - газофазным веществом SiH_4 и жидкофазным веществом Si_2H_6 , обогащающимися в процессе обмена соответственно легким ^{28}Si и тяжелым ^{30}Si изотопами, причем носителем исходного полизотопного кремния выбран основной реагент в промышленном методе получения кремния полупроводниковой чистоты - газофазный моносилан, являющийся после выхода из реактора таюче преимущественно носителем легкого изотопа ^{28}Si , а преимущественным носителем тяжелого изотопа ^{30}Si выбран жидкофазный дисилан, образующийся из моносилана после прохождения области тихого электрического разряда и охлаждаемых ловушек, при этом оптимизацию процессов получения дисилана из моносилана в электрическом разряде и химического обмена изотопами в ионизированной смеси осуществляют регулированием давления и температуры реагентов в соответствии с Р - Т диаграммой фазового состояния дисилана, а процесс производства изотопических фракций "тяжелого дисилана" и "легкого моносилана", при котором отбор обогащенных фракций и восполнение расходуемого реагента производят без остановки производства, является замкнутым.

35

40

45

50

55

60

Изотопические молекулярные группы аисилана Si_2H_6 и их концентрация в естественном аисилане (С гр),
распределение относительной концентрации изотопа ^{30}Si по группам ($^{30}\text{C гр}$),
концентрация изотопа ^{30}Si относительно Si-мест в «тяжелом аисилане» ($^{30}\text{C гр.3,5}$)

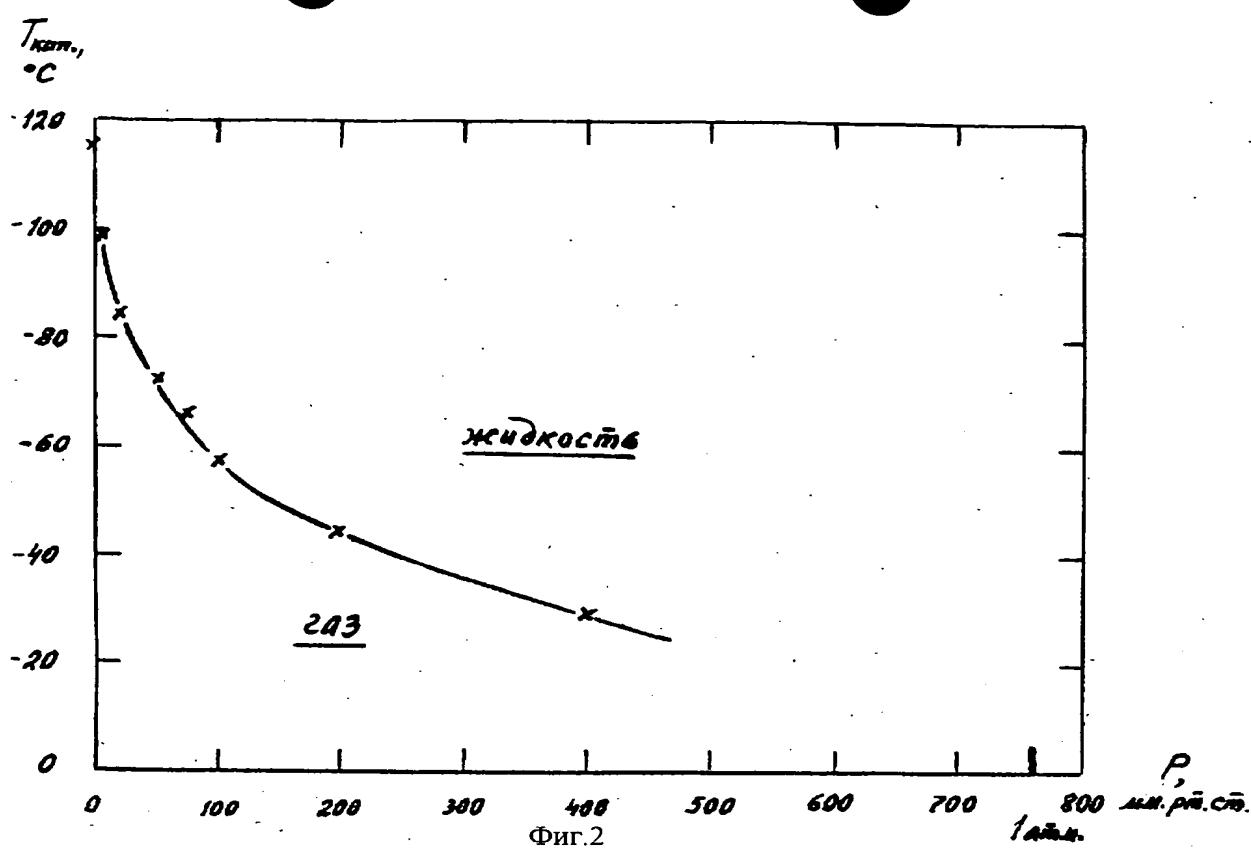
Группа	Молекулы	Молекулярный вес, а.е.м.	Концентрация Сгр, %	Доля ^{30}Si в группе	Относительная концентрация $^{30}\text{Cгр.3,5}$, %	Концентрация $^{30}\text{C гр.3,5}$, %
1.	$^{28}\text{Si}_2\text{H}_6$	62	85,0	0	0	0
2.	$^{28}\text{Si}^{29}\text{SiH}_6$	63	8,7	0	0	0
3.	$^{28}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$ $^{29}\text{Si}_2\text{H}_6$	64	5,9	1/4	1,475	23,4
4.	$^{29}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$	65	0,3	1/2	0,15	2,4
5.	$^{30}\text{Si}_2\text{H}_6$	66	0,1	1	0,1	1,6
						27,4

Всего в «тяжелом аисилане» 27,4% Si-мест занято изотопом ^{30}Si .

Изотопические молекулярные группы аисилана Si_2H_6 и их концентрация в естественном аисилане (С гр),
распределение относительной концентрации изотопа ^{30}Si по группам (^{30}C гр),
концентрация изотопа ^{30}Si относительно Si-мест в «тяжелом аисилане» (^{30}C гр.3-5)

Группа	Молекулы	Молекулярный вес, а.с.м.	Концентрация Сгр, %	Доля ^{30}Si в группе	Относительная концентрация ^{30}C гр, %	Концентрация ^{30}C гр.3, %
1.	$^{28}\text{Si}_2\text{H}_6$	62	85,0	0	0	0
2.	$^{28}\text{Si}^{29}\text{SiH}_6$	63	8,7	0	0	0
3.	$^{28}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$ $^{29}\text{Si}_2\text{H}_6$	64	5,9	1/4	1,475	23,4
4.	$^{29}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$	65	0,3	1/2	0,15	2,4
5.	$^{30}\text{Si}_2\text{H}_6$	66	0,1	1	0,1	1,6
						27,4

Всего в «тяжелом аисилане» 27,4% Si-мест
занято изотопом ^{30}Si .



R U 2 1 7 0 6 0 9 C 1

© WPI / DERWENT

AN - 2001-474713 [51]

TI - Method of separating silicon into fractions enriched with heavy and light isotopes

AB - RU2170609 NOVELTY - Method is based on chemical exchange between simple silicon-containing compounds: gas-phase substance SiH4 and liquid-phase substance Si2H6. Known mono- into di-silane conversion technology is used involving passage of monosilane through electric discharge region and cooled traps. Because of isotope exchange, monosilane is enriched with light isotope²⁸Si and disilane with heavy isotope³⁰Si. Process is optimized by controlling pressure and temperature of reagents according to P-T phase state diagram of disilane. Withdrawal of enriched fractions and replacement of consumed reagent are performed not stopping production. Isotope separation process is conducted in closed mode.

- USE - Isotope separation technology.

- ADVANTAGE - Reduced process expenses. 2 tbl, 1 tbl

- (Dwg.0/0)

M - METHOD SEPARATE SILICON FRACTION ENRICH HEAVY LIGHT ISOTOPE

PN - RU2170609 C1 20010720 DW200151 B01D59/30 000pp

IC - B01D59/30

MC - E11-Q01 E31-P06B J01-J

DC - E36 J01

PA - (ELLI-R) ELLINA-NT STOCK CO

IN - LYASHCHENKO B G; PETROV G N; PROKHOROV A M; ZUEVA G YA

AP - RU20000103672 20000217

PR - RU20000103672 20000217

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

RU2170609 C1 20010720 DW2001-51 B01D-059/30 *

AP: 2000RU-0103672 20000217

Priority Details :

2000RU-0103672 20000217

IPC s :

B01D-059/30

Abstract :

RU2170609 C

NOVELTY - Method is based on chemical exchange between simple silicon-containing compounds: gas-phase substance SiH₄ and liquid-phase substance Si₂H₆. Known mono- into di-silane conversion technology is used involving passage of monosilane through electric discharge region and cooled traps. Because of isotope exchange, monosilane is enriched with light isotope²⁸Si and disilane with heavy isotope³⁰Si. Process is optimized by controlling pressure and temperature of reagents according to P-T phase state diagram of disilane. Withdrawal of enriched fractions and replacement of consumed reagent are performed not stopping production. Isotope separation process is conducted in closed mode.

USE - Isotope separation technology.

ADVANTAGE - Reduced process expenses. 2 tbl, 1 tbl (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E11-Q01 E31-P06B J01-J

Update Basic :

2001-51

Update Basic (Monthly) :

2001-09

Query/Command : silicon and isotope? and separation

Frequency Term

210175 SILICON

110586 SEPARATION

8452 ISOTOPE?

** SS 3: Results 9

Search statement 4

Query/Command : his

File : DWPI

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

RU2170609 C1 20010720 DW2001-51 B01D-059/30 *
AP: 2000RU-0103672 20000217

Priority Details :

2000RU-0103672 20000217

IPC s :

B01D-059/30

Abstract :

RU2170609 C

NOVELTY - Method is based on chemical exchange between simple silicon-containing compounds: gas-phase substance SiH4 and liquid- phase substance Si2H6. Known mono- into di-silane conversion technology is used involving passage of monosilane through electric discharge region and cooled traps. Because of isotope exchange, monosilane is enriched with light isotope28Si and disilane with heavy isotope30Si. Process is optimized by controlling pressure and temperature of reagents according to P-T phase state diagram of disilane. Withdrawal of enriched fractions and replacement of consumed reagent are performed not stopping production. Isotope separation process is conducted in closed mode.

USE - Isotope separation technology.

ADVANTAGE - Reduced process expenses. 2 tbl, 1 tbl (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E11-Q01 E31-P06B J01-J

Update Basic :

2001-51

Update Basic (Monthly) :

2001-09

Query/Command : silicon and isotope? and separation

Frequency Term

210175 SILICON
110586 SEPARATION
8452 ISOTOPE?

**** SS 3: Results 9**

Search statement 4

Query/Command : his

File : DWPI